

Title	機能性パイ電子系物質の電子物性
Author(s)	関, 修平
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2016), 2016: 43-43
Issue Date	2016
URL	http://hdl.handle.net/2433/214373
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

研究成果概要

芳香環をらせん状に縮環した分子群は、らせんを意味するラテン語 **helice** にちなみヘリセン (**helicene**)と呼ばれる。ヘリセンは、右巻き、左巻きの二種類の異性体が存在し、それぞれのらせんの向きに起因する光学特性(旋光性、円偏光二色性・円偏光発光)を示すため、新規光学材料として興味をもたれている。我々は最近、窒素原子を有するヘテロアセンを二段階の酸化的カップリング反応によって連結することで、分子内に 2 つのらせんを有するダブルヘテロヘリセンを合成する簡便な手法の開発に成功した¹⁾。フェノチアジン二分子が縮環したダブルヘリセン **1** の反転エネルギーを見積もるため、Gaussian 09 を用いた DFT 計算をおこなった。その結果、らせん反転に必要な活性化エネルギーは 118.0 kJ mol⁻¹ と算出された(Figure 1)。この値は実測値の 112.8 kJ mol⁻¹ とよく一致した。

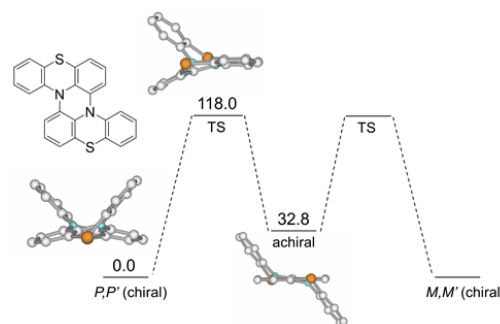


Figure 1. Potential energy diagram for the isomerization of **1'** calculated at B3LYP/6-31G* level (kJ mol⁻¹).

また、TD-DFT 法により光学分割した異性体の円二色性吸収(CD)スペクトルのシミュレーションをおこなった。計算結果は実測のスペクトル形状をよく再現し、これをもとにそれぞれの異性体のらせんの向きを決定することに成功した(Figure 2)。

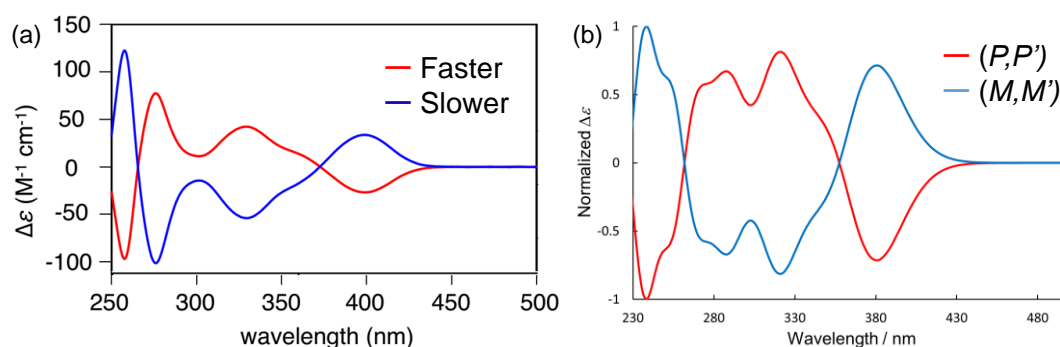


Figure 2. (a) CD spectra of the enantiomers of **1** in CH₂Cl₂ at 298 K. (b) Simulated CD spectra of **1**.

発表論文(謝辞あり)

1) D. Sakamaki, D. Kumano, E. Yashima, S. Seki, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 17237-17240